

## 帯電現象を利用した分析装置の開発

今 宿 晋\*

### 1. はじめに

帯電という現象は分析には悪影響を与える場合が多く、分析の際は、帯電を防ぐ工夫あるいは帯電による影響を考慮した補正が行われている。分析の際、帯電を防がなくてはならないことは経験的に知られており、帯電が分析にどのような影響を与えるか、あまり詳しく述べられていない。本稿では、走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線 (SEM-EDX) 分析において帯電がどのような影響を与えるかを X 線スペクトルから解釈した。また、帯電を防止するのではなく、帯電現象を積極的に利用して、小型の分析装置を製作したので、その装置についても報告する。

### 2. SEM 観察および SEM-EDX 分析における帯電の影響

絶縁試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察する際、観察中の帯電を防ぐため、試料表面に金属や炭素などの電導性薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングで観察前に成膜する必要がある。この操作は SEM 以外に別の装置が必要であるため、コストがかかる。また、一度真空にする必要があるため、一回の操作を行うには 30 分程度時間がかかる。さらに、化石や鉱物などのような複雑な形状をもつ絶縁試料に均一な電導性薄膜を成膜するには、成膜後、真空を破って試料を回転させて再び成膜するという操作を数回行う必要があるため、試料作製に

さらに時間がかかる。近年、絶縁試料をイオン液体あるいはエタノールなどで希釈したイオン液体を塗布するだけで帯電せずに絶縁試料を SEM 観察できることが報告された<sup>1)</sup>。この方法を用いた応用例がいくつか報告されている<sup>2-5)</sup>が、イオン液体は粘度が高く、マイクロメートルオーダーの微細孔には浸入しないため、SEM で 10 マイクロメートル以下の微細組織を観察した例は報告されていなかった。我々は希釈したイオン液体を塗布することによって 1 マイクロメートル以下の化石<sup>6)</sup>や鉱物<sup>7,8)</sup>の微細組織を観察することができた。このイオン液体を用いた方法はこれまでの真空蒸着あるいはイオンスパッタリングにおける試料作製時間の問題を解決できるが、イオン液体は高価であるため、コストの問題が依然として残る。上述の我々の成果を学会で発表したところ、市販の静電気防止剤 (エレガード®) を用いても、イオン液体と同様の効果が得られるというコメントを頂いた。エレガード®はライオンの製品で 1979 年に発売され、2004 年に成分の改良、2007 年に容器が改良され現在に至っている<sup>9)</sup>。このエレガード®を用いれば、コストの問題も解決できる。そこで、有孔虫 [バシユロジプシナの一種: *Baculogypsina* sp., 沖縄のおみやげで俗にいう“星の砂”] 表面にエレガード®をスプレーして、SEM 観察したところ、図 1 に示すように希釈イオン液体を滴下した場合や Pt-Pd をイオンスパッタリングした場合と同

\*京都大学工学研究科材料工学専攻助教

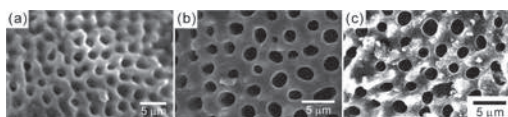


図1 星の砂の二次電子像。(a) エレガードをスプレーした場合。(b) 希釈したイオン液体を滴下した場合。(c) 白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした場合。

じょうな鮮明な画像を得ることができた。さらに、エレガード®の元素を調べるために、エレガード®をカーボンテープ上にスプレーしてエネルギー分散型X線(EDX)分析を行ったところ、特性X線が現れなかった。したがって、エレガード®にはEDX分析における妨害元素が存在せず、エレガード®をSEM-EDX分析に利用することができる。

上述のように絶縁試料をSEM-EDX分析する際は帯電防止処理が常識的に行われている。試料が帯電した状態では正確な分析値が得られないと言われているが、なぜ正確な分析が行うことができないのかあまり述べられていない。そこで、試料が帯電している際、どのような現象によって正確な分析を行うことができない原因をX線スペクトルから解釈した。図2(a)に帯電防止処理を行っていない鉄鋼スラグをSEM-EDX分析することで得られたEDXスペクトルを帯電防止処理を行った場合のスペクトルとともに示す。測定試料に用いた鉄鋼スラグは様々な金属の酸化物から構成されている絶縁体である。帯電防止処理を行った場合は、製鋼スラグの成分であるMg, Al, Si, P, Ca, MnおよびFeの特性X線のピークを検出することができた。一方、帯電防止処理を行っていない場合は、鉄鋼スラグの成分であるマンガンおよび鉄の特性X線のピークが消滅し、カルシウムのピークが大きく減少した。さらに、鉄鋼スラグの成分ではない銅の特性X線が検出され

た。また、絶縁物質である実験用ゴム手袋(天然ゴム)を測定した場合も鉄鋼スラグの場合と同様に帯電防止処理を行っていない場合は、天然ゴムの成分ではない銅の特性X線のピークが現れた。このことから、試料以外の場所に電子線が照射された結果、銅の特性X線が検出されたと考えられる。帯電防止処理を行っていない鉄鋼スラグのEDXスペクトルは図2(a)に示すように2つのスペクトル(鉄鋼スラグ成分だけから構成される最高エネルギーが6keVのスペクトル(スペクトル1)と鉄鋼スラグ

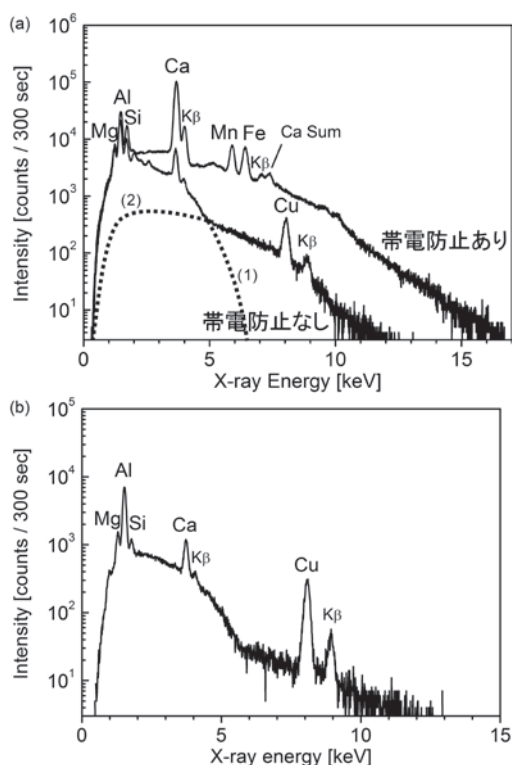


図2 (a) 帯電防止をした場合と帯電防止処理していない場合の鉄鋼スラグのSEM-EDX分析で得られたEDXスペクトル。加速電圧は15keV。(b) 帯電防止処理を行った鉄鋼スラグを加速電圧6keVでSEM-EDX分析を行って得られたEDXスペクトルと銅板を加速電圧10keVでSEM-EDX分析を行って得られたEDXスペクトルを重ね合わせたEDXスペクトル。

以外の成分から構成される最高エネルギーが10keVのスペクトル(スペクトル2)が重ね合わせのように見える。そこで、帯電防止処理を行った鉄鋼スラグを加速電圧6keVでSEM-EDX分析を行って得られたEDXスペクトルと銅板を加速電圧10keVでSEM-EDX分析を行って得られたEDXスペクトルを重ね合わせたところ、図2(b)のようなスペクトルになり、図2(a)のスペクトルとほぼ一致した。この結果より、絶縁試料の帯電防止処理を行わずにSEM-EDX分析を行った場合、試料表面が帯電し、電子が帯電している試料表面近傍で曲げられて、試料室内の真鍮製の壁面などに照射され、試料以外の成分の特性X線のピークが現れたと考えられる。さらに、製鋼スラグ表面では帯電のため照射される電子が減速され、マンガンや鉄の特性X線のエネルギー以上のエネルギーを持つ電子が少なくなったために、マンガンおよび鉄の特性X線のピークが消滅したと考えられる。そのため、帯電防止処理を行っていない鉄鋼スラグのEDXスペクトルは図2(a)中に示したように鉄鋼スラグにおけるスペクトルとSEM壁面におけるスペクトルの重ね合わせになっていると考えられる。この結果より、EDXスペクトル中に銅のピークが検出されたり、スペクトルに屈曲が見られたりする場合は、試料が帯電していると考えられ、帯電防止処理が十分に行われているかの判断基準とすることができる。

### 3. 焦電結晶による帯電を利用した小型分析装置

焦電結晶は、自発分極をしている強誘電体の一種であり、温度変化を与えると、その自発分極の大きさが変化して、表面が帯電する。大気中では浮遊分子によって結晶表面の電荷が持ち去られ、結晶表面の帯電は速やかに解消さ

れる。一方、真空中では浮遊分子が少ないため、帯電が解消されるまでに数分程度の時間を要する。帯電が解消されるまでの間、焦電結晶周辺に強い電場が発生し、真空中に存在する浮遊電子が加速される。そのため、焦電結晶を真空中で温度変化させることで、電子線を発生させることができる。この現象を利用して、Brownridgeは焦電結晶( $\text{CsNO}_3$ )を用いて発生した電子線を金属ターゲット(金箔)に照射することで特性X線(Au L線)が発生することを報告した<sup>10)</sup>。この発表後、焦電結晶を、X線発生装置<sup>11-15)</sup>、蛍光X線分析のためのX線源<sup>16)</sup>、イオンビーム発生装置<sup>17, 18)</sup>、質量分析装置のイオン化源<sup>19)</sup>、中性子発生装置<sup>20, 21)</sup>などに利用する研究が行われている。筆者らも焦電結晶を用いて、カソードルミネッセンス(CL)装置や電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)の小型装置を製作した。これらの装置の詳細はいくつかの論文で発表している<sup>22-25)</sup>ので、今回は、これらの装置について分析例を中心に簡単に紹介する。

#### 3.1 小型カソードルミネッセンス(CL)装置

焦電結晶を用いて発生した電子線を鉍石などの絶縁試料に照射して、発生した可視光を測定するのがこの装置の原理である。装置は、主に小型ロータリーポンプ、真空部品(クイックカップリング)、焦電結晶(5mm角)、金属棒、ペルチェ素子から成り立っており、試料からの発光を検出するために、光ファイバーを試料室内に導入した。また、小型分光器の代わりにカメラを用いて得られる画像の色情報から希土類元素を特定することも行った(図3)。装置の重さは10kg以下で持ち運びが可能であり、焦電結晶の温度変化はペルチェ素子を3Vの乾電池で行うことができるので、必要な電源は真

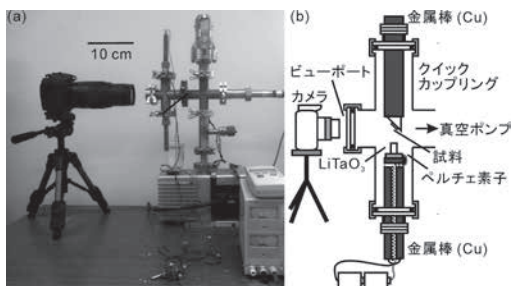


図3 小型カソードルミネッセンス装置の (a) 写真および (b) 試料室内の模式図

空ポンプの100V用の電源だけである。分光器を用いた小型CL装置を用いてppmオーダーで希土類元素が含まれているジルコンを測定したところ、Dy (60ppm), Tb (4.5ppm), Er (130ppm), Sm (2.2ppm) を検出することができた。一方、ジルコンをSEM-EDX測定した際、Dy, Tb, ErおよびSmの特性X線は検出されなかった。この結果より、小型CL装置は希土類元素の検出に関しては、SEM-EDX測定より感度が高いと言える。

また、カメラを用いて、2種類の鉄鋼スラグ（徐冷スラグと水冷スラグ）粉末を測定したところ、図4 (a) のように徐冷スラグおよび水冷スラグに対応する部分がそれぞれ紫色および黄色に発光した。徐冷スラグおよび水冷スラグに対応する色はそれぞれのCLスペクトルの強度が大きい波長（徐冷スラグ：424, 448, 480 nm, 水冷スラグ：564, 652nm）に対応してい

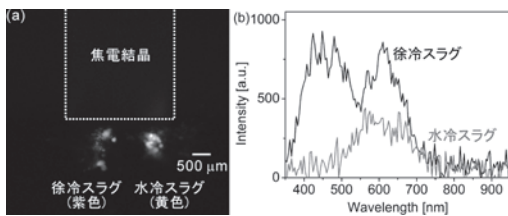


図4 (a) 小型カソードルミネッセンス装置を用いて電子線を照射した際の徐冷スラグと水冷スラグの画像。(b) 徐冷スラグと水冷スラグのカソードルミネッセンススペクトル。

る（図4 (b)）ことから、小型CL装置を用いて鉄鋼スラグを識別することができると言える。

### 3.2 小型電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

焦電結晶を用いて発生した電子線を未知試料に照射して、発生したX線を測定するのがこの装置の原理である。試料室内の構造は小型CLと同じであるが、分光器あるいはカメラの代わりにX線検出器 (X-123, Amptek社製) を用いた。試料から発生したX線を測定する際は、クイックカップリングの中央部分に穴を開け、その上からカプトンテープを貼り付け、その穴に向けてX線検出器 (X-123, Amptek社製) を置いた。製作した当初は、電子線が試料以外の場所にも照射され、試料の成分以外に容器のクイックカップリング由来のステンレス成分 (Fe, Cr, Ni) も検出されていた。焦電結晶上に金属の針を立て、針を固定している金属台の表面を絶縁物質 (真空グリース) で覆うことで、電子線のスポットサイズを300 $\mu$ mに集束させることができ、試料成分だけを検出することができるようになった<sup>24)</sup>。この集束された電子線を利用すれば、微粒子の分析も可能である。例として、300 $\mu$ mの間隔をおいて、2つの200 $\mu$ m四方の領域に二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) と酸化チタン ( $TiO_2$ ) の粉末をそれぞれ配置し (図5 (a)),  $MnO_2$  が存在する領域と  $TiO_2$  が存在する領域にそれぞれ電子線を照射したところ図5 (b) と (c) のX線スペクトルが得られた。 $MnO_2$  が存在する領域に電子線を照射するとMnのK線だけが検出され、TiのK線は検出されなかった。 $TiO_2$  についても同様に、MnのK線は検出されず、TiのK線だけが検出された。これらの結果より、本装置を用いて

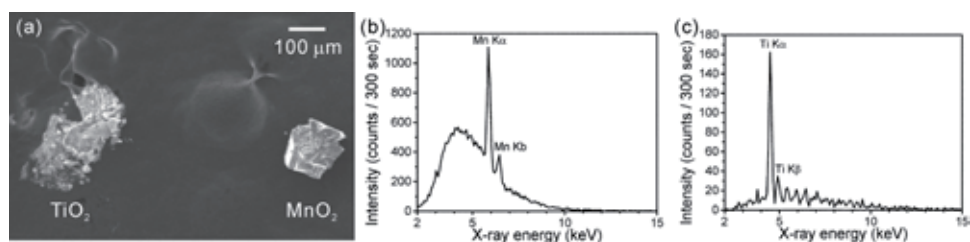


図5 (a) 分析に用いた MnO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> の粉末の SEM 画像. (b) MnO<sub>2</sub> および (c) TiO<sub>2</sub> に小型 EPMA を用いて電子線を照射して得られた EDX スペクトル.

300μm の間隔をおいた 200μm 四方の領域の元素分析が可能である.

## 5. 結言

本稿では、帯電という現象をキーワードとして帯電が組成分析に与える影響や帯電を利用した分析装置に関して述べた。走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線 (SEM-EDX) 分析では、試料が帯電することで、電子銃から発生した電子が帯電している試料表面近傍で減速されることで、試料表面に照射される電子のエネルギーが減少すると同時に、試料表面近傍で電子線が曲げられて、試料室内の真鍮製の壁面などに照射される。その結果、高エネルギーの特性 X 線が検出されず、試料の成分でない銅の特性 X 線が検出される。焦電結晶を真空中で温度変化させると結晶表面が帯電し、電子線が発生する現象を利用して、電子線を絶縁試料に照射して、発生した可視光を測定する小型カソードルミネッセンス (CL) 装置を作製した。この装置は、希土類鉱石中に含まれる希土類元素の検出や鉄鋼スラッグの識別が可能である。また、焦電結晶を用いて発生する電子線を未知試料に照射して、発生した X 線を測定する小型電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) も製作した、この装置は、金属や絶縁体の元素分析が可能で、200μm 程度の粒子の元素分析も可能である。

## 参考文献

- 1) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto, *Chem. Lett.*, **35**, 600 (2006).
- 2) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Electrochim. Acta.*, **53**, 6228 (2008).
- 3) Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, N. Nemoto, T. Kurihara, H. Koga, H. Nakagawa, T. Takegami, N. Tomosugi, S. Miyazawa, S. Kuwabata, *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 415 (2011).
- 4) Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, T. Shimasaki, T. Tatsuno, F. Takano, Y. Ueda, Y. Motoo, T. Takegami, H. Nakagawa, S. Kuwabata, N. Nemoto, N. Tomosugi, S. Miyazawa, *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 1024 (2011).
- 5) 奥山誠義, 佐藤昌憲, 赤田昌倫, 繊維学会誌, **67**, 47 (2011).
- 6) 澤龍, 今宿晋, 一田昌宏, 河合潤, 表面科学, **32**, 659 (2011).
- 7) 澤龍, 今宿晋, 河合潤, 味喜大介, 東野達, 分析化学, **61**, 947 (2012).
- 8) S. Imashuku, T. Kawakami, L. Ze, J. Kawai, *Microsc. Microanal.*, **18**, 365 (2012).
- 9) <http://www.lion.co.jp/press/2007061.htm>

- 10) J.D. Brownridge, *Nature*, **358**, 287 (1992).
- 11) J.D. Brownridge and S. Rebov, *J. Appl. Phys.*, **86**, 640 (1999).
- 12) J.D. Brownridge, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1298 (2004).
- 13) J.A. Geuther and Y. Danon, *J. Appl. Phys.*, **97**, 104916 (2005).
- 14) S. Imashuku, J. Kawai, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 016106 (2012).
- 15) <http://www.amptek.com/>
- 16) H. Ida and J. Kawai, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 735 (2004).
- 17) J.D. Brownridge and S.M. Shafroth, *J. Appl. Phys.*, **79**, 3364 (2001).
- 18) J.D. Brownridge and S. M. Shafroth, *J. Electrostat.*, **63**, 249 (2005).
- 19) E.L. Neidholdt and J.L. Beauchamp, *Anal. Chem.*, **79**, 3945 (2007).
- 20) W. Tornow, S.M. Shafroth and J.D. Brownridge, *J. Appl. Phys.*, **104**, 034905 (2008).
- 21) D. Gillich, A. Kovanen, B. Herman, T. Fullem and Y. Danon, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A*, **602**, 306 (2009).
- 22) S. Imashuku, A. Imanishi, and J. Kawai, *Anal. Chem.*, **83**, 8363 (2011).
- 23) S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 073111 (2013).
- 24) 冬野直人, 今宿晋, 河合潤, *分光研究*, **61**, 190 (2012).
- 25) S. Imashuku, N. Fuyuno, K. Hanasaki and J. Kawai, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 126105 (2013).